УДК 541.182

МОДЕЛЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ С РАВНОДОСТУПНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Н. И. Жарких, С. С. Духин

В [1] обсуждены особенности формирования динамической мембраны (ДМ) из частиц мембранообразующего компонента (МОК), способных образовывать термодинамически равновесные периодические коллоидные структуры (ПКС-1) по классификации И. Ф. Ефремова [2]. Основное упрощение, позволившее легко получить ответ в [1], состояло в том, что поток жидкости рассматривался как одномерный, направленный по нормали к поверхности. Поскольку практически ДМ формируются всегда в условиях тангенциального течения раствора над мембраной, то необходима усовершенствованная теория, которая учитывала бы это обстоятельство. В данной работе рассмотрена роль тангенциального потока в условиях гидродинамической равнодоступности поверхности, а в последующем проанализируем случай неравнодоступной поверхности.

Эксперименты по формированию ДМ на равнодоступной поверхности уже осуществляются практически [3], и именно они наиболее полезны для изучения закономерностей образования ДМ. Поэтому теоретическая разработка этого вопроса представляется своевременной.

Гидродинамически равнодоступные поверхности. Поверхность является гидродинамически равнодоступной, если нормальная к ней компонента скорости зависит только от координаты по нормали к поверхности и не зависит от того, над какой точкой поверхности мы находимся. Эти поверхности в задачах конвективной диффузии имеют важное значение, так как диффузионный слой на них имеет постоянную толщину, что сильно упрощает все расчеты. Исторически первым примером является поверхность бесконечного вращающегося диска — соответствующая гидродинамическая задача была решена еще в 1921 г. [4]. Благодаря равнодоступности вращающийся дисковый электрод получил исключительно широкое применение в электрохимических экспериментах [5, 6].

Для наших целей большое значение имеют ситуации, когда подложка неподвижна. В этом случае гидродинамическая равнодоступность может быть обеспечена по крайней мере в двух случаях: нормальное набегание на неограниченную плоскость неограниченной плоской и осесимметричной (круглой) струй.

Если обозначить скорость струи на бесконечности через V_0, то в первом случае решение уравнений Навье — Стокса следует искать в виде

$$P = \frac{V_0^2}{\rho} P_1(\zeta),\quad V_x = \xi V_0 F_1(\zeta),\quad V_z = V_0 H_1(\zeta); \tag{1}$$

во втором случае — в виде

$$P = \frac{V_0^2}{\rho} P_2(\zeta),\quad V_r = \eta V_0 F_2(\zeta),\quad V_z = V_0 H_2(\zeta), \tag{2}$$

где ν — кинематическая вязкость жидкости; ρ — ее плотность: $\xi = \frac{V_0 x}{\nu}$; $\eta = \frac{V_0 r}{\nu}$; $\zeta = \frac{V_0 z}{\nu}$ — безразмерные координаты.

Граничные условия на бесконечности для функций F_i и H_i в обоих случаях одинаковы

$$F_i(\infty) = 0,\quad H_i(\infty) = -1 \qquad i = 1, 2. \tag{3}$$

Подставив решение (1) в уравнения Навье — Стокса, получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$H_1' = -F_1,\quad F_1'' = H_1 F_1' + F_1^2,\quad P_1' = H_1'' - H_1 H_1'; \tag{4}$$

для решения (2) аналогичные уравнения имеют вид

$$H_2' = -2F_2,\quad F_2'' = H_2 F_2' + F_2^2,\quad P_2' = H_2'' - H_2 H_2', \tag{5}$$

где штрих означает дифференцирование по ζ.

Система (5) является упрощением аналогичной системы уравнений Т. Кармана для вращающегося диска (упрощение достигнуто за счет того, что в нашем случае отсутствует вращательная константа скорости). Подчеркнем, что уравнения (4)—(5) являются точными, справедливыми для любых чисел Рейнольдса.

Краевые условия на подложке. Чтобы замкнуть гидродинамическую часть задачи, необходимо поставить краевые условия для скорости на поверхности ДМ. В силу равнодоступности поверхности толщина ДМ в любой точке одинакова и равна L. Зависимостью этой величины от времени интересоваться не будем и рассмотрим только стационарное состояние ДМ. В данной постановке оно возможно, так как подводимые к поверхности ДМ частицы могут беспрепятственно уноситься тангенциальным потоком.

Простейшим видом краевых условий являются условия прилипания

$$V_z(0)=0;\quad V_t(0)=0;\quad t=\{x,r\},\tag{6}$$

которые соответствуют непроницаемости подложки (здесь и далее мы используем систему координат с началом на поверхности ДМ, поверхность подложки расположена при $z=-L$). Для наших целей, однако, эти условия малопригодны, так как соответствуют преципитации частиц МОК на непроницаемой поверхности (задача преципитации является, таким образом, сингулярным предельным случаем задачи формирования ДМ). Для нас наиболее существенно протекание жидкости внутрь подложки, которое опишем условиями

$$V_t(0)=0;\quad V_z(0)=\frac{\Delta P_c}{\dfrac{1}{B}+\dfrac{L}{B_1}},\tag{7}$$

где ΔP_c — падение давления на ДМ и подложке (которое считается заданным и постоянным); B — гидродинамическая проницаемость подложки; B_1 — удельная гидродинамическая проницаемость образующегося геля.

Полный перепад давления (между точкой, лежащей бесконечно высоко над мембраной, и точкой за подложкой ΔP_a) складывается из перепада давления, связанного с движением струи ΔP_b:

$$\Delta P_b=\frac{V_0^2}{\rho}\left(P_i(\infty)-P_i(0)\right),\quad i=1,2$$

и ΔP_c:

$$\Delta P_a=\Delta P_b+\Delta P_c.$$

ΔP_a не зависит от положения точки в тангенциальной плоскости, ΔP_b, как видно из характера решений (1)—(2),— тоже, поэтому ΔP_c одинаково в любой точке ДМ и скорость фильтрации $V(0)$ везде одинакова. Таким образом, фильтрация жидкости не нарушает гидродинамической равнодоступности поверхности.

Величина ΔP_b определяется из решения уравнений (1), (2) через скорость струи V_0: величина ΔP_c определяется свойствами мембраны. Поэтому гидродинамический режим нашей задачи характеризуется двумя независимыми параметрами, в качестве которых удобно выбрать V_0 (определяющую скорость тангенциального потока) и ΔP_c (определяющий скорость нормального потока).

Условия (7) отражают просачивание жидкости в подложку, однако не являются, строго говоря, гидродинамически допустимыми. Дело в том, что на пористой поверхности всегда имеет место проскальзывание тангенциального потока, которое отражается условием Биверса — Джозефа [7—10].

$$\left.\frac{\partial V_t}{\partial z}\right|_{+0}=\frac{1}{\sqrt{\mu B_1}}\left(V_t(+0)-V_t(-0)\right),\tag{8}$$

где μ — динамическая вязкость жидкости, символы $+0$ и -0 означают стремление к поверхности раздела соответственно со стороны жидкости и пористой среды. Использование этого условия неизбежно нарушит гидродинамическую равнодоступность поверхности, так как оно означает, что в пористой среде имеется тангенциальное течение. Поскольку в этой среде действует закон Дарси, то наличие такого течения неизбежно вызовет тангенциальный градиент давления, что, в свою очередь, будет обозначать зависимость величины ΔP_c в (7) от координаты точки поверхности. Это приведет к зависимости от координат скорости фильтрации и, в конечном итоге,— нормальной компоненты скорости, так что решения (1)—(2) станут несправедливыми. Поэтому в данной работе условие (8) не использовали и пренебрегали проскальзыванием (это можно делать для достаточно слабопроницаемых пористых сред [11]).

В безразмерном виде условия (7) принимают вид

$$F_i(0)=0,$$

$$H_i(0)=-\mathrm{E}\equiv\frac{V_z(0)}{V_0},\tag{9}$$

где Е — отношение скорости фильтрации к скорости набегающей струи. Решенная в [1] задача соответствует случаю $\mathrm{E}=1$, $\Delta P_b=0$. Рассмотрим противоположный предельный случай $\mathrm{E}\ll 1$, который соответствует сильному тангенциальному течению, когда сквозь мембрану отводится лишь небольшая часть потока.

Качественная картина формирования ДМ. На образование ДМ в рассматриваемой модели влияют по крайней мере два процесса: концентра-

ционная поляризация и гидродинамический срыв осадка. Каждый из этих процессов характеризуется своей критической скоростью (обозначим их V_1 и V_2), физический смысл которых поясняется далее.

Пренебрежем вначале возможностью срыва осадка (что соответствует бесконечной прочности ПКС). Тогда ответ на вопрос: будет или не будет формироваться ДМ — целиком определяется соотношением нормальной и тангенциальной скоростей у ее поверхности. Если в данном режиме ДМ образуется, то с увеличением тангенциального потока рано или поздно наступит момент, когда осадок на мембране исчезнет. Такая закономерность есть отражение принятого нами механизма формирования ДМ.

Образование осадка начинается лишь тогда, когда концентрация МОК у поверхности мембраны (обозначим ее $C(0)$) достигнет порога гелеобразования $C_з$ [1], величина же $C(0)$ определяется балансом нормального и тангенциального потоков; тангенциальный конвективный поток МОК в сумме с нормальным диффузионным потоком должен уравновесить нормальный конвективный поток. Чем выше тангенциальный, тем меньше должен быть диффузионный поток и, следовательно,— тем меньше перепад концентрации $C(0)—C_0$, где $C_0=C(\infty)$ — концентрация МОК в набегающем потоке. Скорость тангенциального потока, при которой $C(0)=C_з$, и является критической скоростью конвективной диффузии V_1: при $V_0<V_1$ ДМ формируется, при $V_0>V_1$ — не формируется.

Если же теперь учтем возможность срыва осадка, то картина усложняется. Срыв осадка определяется условием

$$\Pi_{nt}|_{z=0} = \sigma_0, \tag{10}$$

где Π_{nt} — касательная константа тензора напряжений; σ_0 — предел прочности ПКС. При $\Pi_{nt}(0)>\sigma_0$ осадок срывается, при $\Pi_{nt}(0)<\sigma_0$ — сохраняется. Величина же $\Pi_{nt}(0)$ на равнодоступной поверхности не постоянна: она равна нулю в центре струи и возрастает по мере удаления от центра. Такое поведение величины $\Pi_{nt}(0)$ становится понятным, если

$$\Pi_{nt}(0) = \mu \left.\frac{\partial V_t}{\partial n}\right|_{z=0} \tag{11}$$

и общей чертой поведения тангенциальной скорости в задачах (1), (2), (3), (9) является ее быстрое убывание за пределами пограничного слоя конечной постоянной толщины [4]. Абсолютная величина V_t, как видно из (1), (2), по мере удаления от центра струи растет, а толщина слоя остается неизменной — следовательно, производная $\partial V_t/\partial n$ растет и растет касательное напряжение. Поэтому при любом конечном σ_0 всегда найдется такое расстояние от центра струи, где выполнится (10) и на больших расстояниях осадок будет сорван, а на меньших — сохранится. Из этих соображений становится ясным, что такое критическая скорость срыва осадка V_2 (эта величина — не количественный показатель: вполне объективной характеристикой является критическая координата, определяемая (10)).

Решение уравнения конвективной диффузии. Для количественного описания изложенной ранее качественной картины необходимо вычислить поле концентрации МОК $C(r)$. Оно определяется из уравнения конвективной диффузии

$$-D\Delta C + (\vec{V}\cdot\overrightarrow{\text{grad}}\, C) = 0, \tag{12}$$

где D — коэффициент диффузии частиц МОК с краевыми условиями

$$C|_{z\to\infty} = C_0, \tag{13}$$

$$\left.\left(-D\frac{\partial C}{\partial z} + V_z C\right)\right|_{z=0} = 0. \tag{14}$$

Подчеркнем, что в данном случае краевое условие (14) — отсутствие потока частиц на поверхности ДМ — является точным, поскольку мы рассматриваем истинно стационарное состояние (в [1] выполнение (14) было обусловлено квазистационарностью процесса роста ДМ).

Для рассматриваемой гидродинамической модели (12) с использованием безразмерных координат приобретает вид

$$\frac{d^2C}{d\zeta^2} + \text{Sc}H_i(\zeta)\frac{dC}{d\zeta} = 0, \tag{15}$$

где $\text{Sc}=\nu/D$ — число Шмидта для частиц МОК. Уравнение (15) является точным; член, описывающий тангенциальный конвективный поток, тождественно равен нулю вследствие равнодоступности поверхности. Решение его, удовлетворяющее краевым условиям (13)—(14), имеет вид

$$C(\zeta) = C_0 + A\int\limits_{\infty}^{\zeta} dx\cdot\exp\left[\text{Sc}\int\limits_0^x H_i(y)\,dy\right], \tag{16}$$

где

$$A = \frac{\text{E}\cdot\text{Sc}\cdot C_0}{1-\text{E}\cdot\text{Sc}\int\limits_0^{\infty} dx\cdot\exp\left[\text{Sc}\int\limits_0^x dy H_i(y)\right]}. \tag{17}$$

Концентрация на поверхности мембраны $C(0)$ выразится из (16)—(17) как

$$C(0) = \frac{C_0}{1-\text{E}\cdot\text{Sc}\int\limits_0^{\infty} dx\exp\left[\text{Sc}\int\limits_0^x H_i(y)\,dy\right]}, \tag{18}$$

откуда получаем критерий формирования ДМ

$$\frac{C_0}{C_з} \geqslant 1 - \mathrm{E}\cdot\mathrm{Sc}\int_0^\infty dx \exp\left[\mathrm{Sc}\int_0^x H_i(y)\,dy\right]. \quad (19)$$

Чтобы конкретизировать наши расчеты, необходимо сделать некоторые приближения. Дело в том, что функции $H_i(\zeta)$ из краевых задач (4), (5), (9) могут быть получены только численным интегрированием. Нам, однако, не нужно полное представление о поведении на всем интервале, так как вдали от поверхности $H_i \to -1$ в силу (3) и подынтегральная функция (16)—(19) в этой области убывает как $\exp(-\mathrm{Sc}\cdot x)$. Поэтому вклад в интеграл дает область

$$\mathrm{Sc}\cdot\zeta < 1, \quad (20)$$

а так как для коллоидных частиц число Шмидта очень велико ($\mathrm{Sc} \approx 1000$ для водных растворов низкомолекулярных веществ и еще больше для более крупных частиц МОК), то фактически для расчетов необходимо знать поведение нормальной скорости лишь вблизи поверхности. Это является математическим выражением того физического факта, что диффузионный пограничный слой в Sc раз тоньше гидродинамического.

В области аргументов (20) мы можем ограничиться разложением $H_i(\zeta)$ в ряд Тейлора с удержанием 1—2 членов

$$H_i(\zeta) = -\mathrm{E} + A_1\zeta^2 + \dots. \quad (21)$$

Константа A_1 имеет различные значения для плоской и осесимметричной струй, но в остальном решения для $H_1(\zeta)$ и $H_2(\zeta)$ сходны. Подставляя первый член (21) в интеграл, получим критерий (19) в виде $c_0/c_3 > \exp(-\mathrm{E}\cdot\mathrm{Sc})$, откуда видно, что если E задано, то ДМ будет формироваться только в том случае, когда $c_0 > c_3 \exp(-\mathrm{Sc}\cdot\mathrm{E})$. Решая это неравенство относительно E, получим критерий для скорости фильтрации при заданном C_0

$$\mathrm{E} \geqslant \mathrm{E}_{кр} = \frac{1}{\mathrm{Sc}} \ln \frac{C_з}{C_0}.$$

Последнее выражение совместно с (7) и (9) позволяет вычислить толщину ДМ. Обозначим через E_0 начальную скорость фильтрации $\mathrm{E}_0 = B\Delta P/V_0$. Если $\mathrm{E}_0 < \mathrm{E}_{кр}$, то ДМ вообще формироваться не будет, так как концентрационная поляризация слишком слаба. Если $\mathrm{E}_0 > \mathrm{E}_{кр}$, то на подложке начнет расти осадок, что приведет к увеличению ее сопротивления и уменьшению E_i. Осадок будет расти до тех пор, пока E не снизится до $\mathrm{E}_{кр}$, откуда

$$L = \frac{B_1}{B\left(\frac{1}{\mathrm{Sc}\cdot\mathrm{E}_0}\ln\frac{C_3}{C_0} - 1\right)}.$$

Критерий срыва осадка. (10) с учетом (11) и (1), (2) приобретает вид

$$\sigma_0 \leqslant \rho V_0^2 \xi \left.\frac{dF_1}{d\zeta}\right|_{\zeta=0} \quad (22)$$

для плоской струи,

$$\sigma_0 \leqslant \rho V_0^2 \eta \left.\frac{dF_2}{d\zeta}\right|_{\zeta=0} \quad (23)$$

для осесимметричной струи. Подставляя разложение (21) в первые уравнения систем (4), (5), получим

$$F_1(\zeta) = -2A_1\zeta + \dots,$$
$$F_2(\zeta) = -4A_1\zeta + \dots. \quad (24)$$

Критическая координата $\xi_{кр}$ ($\eta_{кр}$) определяется из подстановки (24) в (22) и (23)

$$\xi_{кр} = -\frac{\sigma_0}{2\rho V_0^2 A_1},$$

$$\eta_{кр} = -\frac{\sigma_0}{4\rho V_0^2 A_1}. \quad (25)$$

При $\xi > \xi_{кр}$ ($\eta > \eta_{кр}$) осадок будет сорван. Интересно отметить, что критерий срыва определяется только свойствами струи (через параметр A_1) и не зависит от скорости фильтрации (подчеркнем, что критерий (25) является точным, так как в (10) входит касательное напряжение на поверхности ДМ, которое целиком определяется коэффициентом A_1). Эта ситуация является следствием принятой нами модели, в которой возможность удержания частицы на поверхности ДМ не зависит от нормального гидродинамического потока и всецело определяется поверхностными силами, ответственными за формирование ПКС-1. Если бы периодическая коллоидная структура не была термодинамически равновесной, а была бы структурой ограниченного объема (ПКС-2, по классификации Ефремова [2]), то удержание частиц в ДМ всецело определялось бы нормальным потоком жидкости (такая модель рассмотрена в [12]), и критерий срыва приобрел бы совершенно другой вид.

1. *Жарких Н. И., Духин С. С.* Формирование динамической мембраны в процессе гелеобразования // Химия и технология воды.— 1987.— **9**, № 1.— С. 16—19.
2. *Ефремов И. Ф.* Периодические коллоидные структуры.— Л.: Химия, 1971.— 190 с.
3. *Michlin J., Tanny G.* An investigation of the mechanism of dynamic membrane formation on rotating microporous surfaces // J. Colloid Interface Sci.— 1979.— **68**, N 1.— P. 157—162.
4. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред.— М.: Гостехиздат, 1954.— 795 с.
5. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1968.— 390 с.

6. *Ньюмен Д.* Электрохимические системы.— М.: Мир, 1977.— 460 с.
7. *Beavers G., Joseph D.* Boundary conditions at a naturally permeable wall // J. Fluid Mech.— 1967.— **30**, N 1.— P. 191—207.
8. *Taylor G.* A model for the boundary condition at a porous material. Pt. 1. // Ibid.— 1971.— **49**, N 2.— P. 319—326.
9. *Taylor G.* A model for the boundary condition at a porous material. Pt. 2. // Ibid.— P. 327—336.
10. *Saffman P.* On the boundary condition at the surface of a porous medium // Stud. Appl. Math.— 1971.— **50**, N 2.— P. 93—101.
11. *Kolodziej J.* Some comments on the resistance experienced by a porous sphere moving in a viscous incompressible fluid at a low Reynolds numbers // Rozpr. inz.— 1980.— **28**, N1.— P. 41—48.
12. *Жарких Н. И., Шилов В. Н.* Особенности гидродинамической проницаемости динамических мембран, стабилизированных отталкиванием двойных слоев // Химия и технология воды.— 1984.— **6**, № 1.— С. 12—17.

Ин-т коллоид. химии и химии воды им. А. В. Думанского АН УССР, г. Киев

Поступила 11.09.85

УДК 632.95.028

ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ ПИКЛОРАМА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Н. М. Соболева, А. А. Носонович, В. В. Гончарук, С. С. Рудяк

Среди различных применяющихся в настоящее время окислительных методов очистки воды (хлорирование, озонирование, обработка $KMnO_4$) одним из перспективных является фотохимическое разрушение трудноокисляемых органических токсикантов в присутствии пероксида водорода [1—3]. Использование его обеспечивает также достижение значительного экологического эффекта, что связано с полным отсутствием токсичных продуктов в воде, очищенной рассматриваемым способом [4].

Фотоинициирующее действие пероксида водорода обусловлено способностью его разлагаться под действием ультрафиолетового света с образованием гидроксильных радикалов [5]

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\cdot}. \qquad (1)$$

Фотолиз H_2O_2, как известно, протекает по цепному механизму согласно схеме

$$HO^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O, \qquad (2)$$

$$HO_2^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO^{\cdot} + O_2, \qquad (3)$$

$$2HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2. \qquad (4)$$

Обладающие большим сродством к электрону гидроксильные радикалы способны окислять органические соединения различных классов, в том числе и насыщенные [4].

Благодаря цепному характеру фотохимических реакций, протекающих с участием пероксида водорода, квантовый выход их может быть довольно высоким ($\gamma > 1$) [6].

Несмотря на сравнительно большой объем информации, имеющейся в литературе по данному вопросу, многие детали механизма фотолитического разложения органических веществ в присутствии пероксида водорода до настоящего времени не выяснены. В первую очередь это касается процессов фоторазложения токсичных хлорорганических соединений [7]. Поэтому исследования, направленные на решение данной проблемы, представляют не только теоретический интерес, но и могут служить источником исходной информации при разработке новых технологических способов очистки промышленных, бытовых и природных вод.

Данная работа является продолжением исследований процесса разложения пиклорама (4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновая кислота) в водных средах под действием УФ света [8].

Растворы облучали в кварцевом реакторе, установленном коаксиально относительно источника света (лампа ПРК-2) и стеклянного светофильтра (стекло «Пирекс») [8].

В опытах использовали пиклорам, полученный осаждением его уксусной кислотой из водно-щелочного раствора. Пероксид водорода очищали от стабилизатора перегонкой под вакуумом. Концентрацию пероксида водорода в приготовленных растворах определяли перманганатометрически [5]. Исследования проведены при содержании пиклорама в облучаемых растворах $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Актинометрические измерения выполнены с применением ферриоксалатного актинометра [9]. Суммарная интенсивность нефильтрованного света, излучаемого источником актинического излучения в области 248,3—365,0 нм, в условиях проведения исследований составляла $9{,}83 \cdot 10^{17}$ квант$\cdot$с$^{-1}$. При использовании светофильтра спектральный интервал актинического света ограничивался длинами волн 296,7—365,0 нм. Вследствие депротонизации пиклорама, исследуемые растворы имели pH$\approx$3,5. Интенсивность излучения, приходящегося на этот участок спектра, составляла $4{,}92 \cdot 10^{17}$ квант$\cdot$с$^{-1}$. Степень фотодехлорирования пестицида определяли по результатам кондуктометрических измерений концентрации хлоридных ионов, образующихся в ходе фотореакции, по ранее описанной методике [8]. Концентрацию пиклорама в образцах после предва-